

KR Publication No. 10-1999-024530

KR Publication date 1999. 04. 06

KR Application No. 10-1997-045676

KR Application date 1997. 09. 03

(54) Method of manufacturing herbal fuel using soybean oil or waste cooking oil and device thereof

[Abstract]

There have been continuous attempts to develop alternating fuels due to the depletion of petroleum but no proper alternative was suggested. In addition, the fuel of internal-combustion engine depending on petroleum resources causes severe pollutions to the environment owing to an exhaust gas but no fundamental solutions to the problem were proposed.

The present invention is directed to provide an internal-combustion engine using a cooking oil in an attempt to develop a less-polluting alternative fuel. The cooking oil is advantageous in that it can be used as a fuel without modifying the internal-combustion engine. However, the cooking oil is comprised of a lot of unsaturated fatty acid to have a high viscosity, thus it blocks an ejector when it is used as a fuel. Furthermore, it has a low volatility, thus it has a bad initiative at a low temperature. The present invention adopts potassium hydroxide, sodium hydroxide and sodium methoxide as a catalyst in esterifying unsaturated fatty acid in soybean oil or waste cooking oil into methanol and manufactures an efficient cooking oil in an optimum reaction condition and device, therefore it is possible to replace a petroleum diesel fuel.

The present invention developed an optimum condition for esterifying a herbal oil (soybean oil) and a waste cooking oil (heat-treated soybean oil) in producing biodiesel and provides a process drawing of manufacturing biodiesel.

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 6
C10L 5/44

(11) 공개번호 특1999-024530
(43) 공개일자 1999년04월06일

(21) 출원번호 특1997-045676
(22) 출원일자 1997년09월03일

(71) 출원인 정순택
광주광역시 남구 백운동 231-14
강성국
광주광역시 북구 동림동 645 삼익아파트 113동 1101호

(72) 발명자 정순택
광주광역시 남구 백운동 231-14
박양균
전라남도 목포시 용해동 400 라이프아파트 1차 1-1005
김상채
광주광역시 북구 각화동 금호타운 11동 1305호
오시원
전라남도 목포시 금호아파트 2-110
함경식
전라남도 무안군 청계면 도림리 대호아파트 802호
박인배
전라남도 목포시 산정동 황실아파트 B-301
강성국
광주광역시 북구 동림동 645 삼익아파트 113동 1101호

(74) 대리인 박형준
황이남

심사청구 : 있음

(54) 대두유 또는 폐식용유를 이용한 식물성연료의 제조방법 및 장치

요약

석유 자원의 고갈로 인하여 대체연료를 개발하려는 시도가 끊임없이 시도되고 있으나 마땅한 대안이 마련되지 못하고 있으며, 석유자원에 의존하고 있는 내연기관의 연료는 배기가스로 인한 심각한 환경오염문제를 야기하고 있으나 근본적인 해결 방안을 제시하지 못하고 있다.

본 발명은 저공해 대체연료개발의 일환으로 식물성 기름을 내연기관 연료를 개발하여 제공하고자 한다. 식물성연료는 내연기관의 개조없이 연료로 사용할 수 있는 장점이 있으나 식물유가 많은 불포화지방산으로 구성되어 있어 고점도가 높기 때문에 연료로 사용시 분사기가 막히고, 휘발성이 낮기 때문에 저온에서 시동성이 나쁜 문제점이 있다. 본 발명은 대두유 또는 폐식용유의 불포화지방산을 메탄올로 에스테르화함에 있어서 촉매로서 수산화칼륨, 수산화나트륨, 메톡시산나트륨 등을 사용하고, 최적의 반응조건과 장치로 효율성이 좋은 식물성 연료를 제조하여 석유 디젤연료를 대체할 수 있다.

본 발명은 바이오디젤을 생산함에 있어서, 식물유(대두유)와 폐식용유(가열처리 대두유)를 에스테르화를 위한 최적 조건을 개발하며 바이오디젤의 제조공정도를 제공한다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 대두유의 에스테르화시 촉매제 종류의 영향을 나타낸 것이다.

도 2는 폐식용유의 에스테르화시 촉매제 종류의 영향을 나타낸 것이다.

도 3은 대두유의 에스테르화시 반응온도의 영향을 나타낸 것이다.

도 4는 폐식용유의 에스테르화시 반응온도의 영향을 나타낸 것이다.

도 5는 대두유의 에스테르화시 메탄올과 대두유 농도비의 영향을 나타낸 것이다.

도 6은 폐식용유의 에스테르화시 메탄올과 대두유 농도비의 영향을 나타낸 것이다.

도 7은 바이오디젤유의 생산을 위한 반응기의 구조를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 제조공정 및 장치를 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은 대두유 또는 폐식용유를 이용한 내연기관용 식물성연료(이하 바이오디젤이라 함)의 제조방법 및 장치에 대한 발명이다.

식물성 또는 동물성 기름을 이용한 바이오디젤 생산에 관한 종래의 기술로는 식물유로부터 바이오디젤 생산에 관한 문헌(Bioresource Technology 50 (153) 1994), 여러 가지 식물유의 연료특성에 관한 문헌(ASAE 25 (1472) 1982), 식물유로부터 디젤유의 제조 및 성질에 관한 문헌(JAOCS 66 (1372) 1987), 트랜스에스테르화된 식물유로부터 지방산에스테르의 수율향상에 관한 문헌(JAOCS 61 (1638) 1984), 유지와 식물유 에스테르의 연료 특성에 관한 문헌(JAOCS 67 (1557) 1995) 등이 소개되어 있다. 또한 폐식용유를 이용한 바이오디젤의 생산에 관해서는 폐식용유의 연료화에 관한 食品과 科學 38 (124) 1996) 등이 있으나 실제적으로 제조기술은 확립되지 않은 실정이다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

석유디젤의 대체연료로써 기존 디젤기관의 큰 개조없이 사용할 수 있는 대두유와 폐식용유를 에스테르화 전환방법을 사용하여 바이오디젤을 공업적으로 생산할 수 있는 제조기술과 장치를 제공하는데 있다. 식물유의 에스테르화는 지방산 조성 및 형태, 순도, 반응온도, 촉매 및 알콜과 유지의 몰 농도비 등에 영향을 받는다. 폐식용유의 경우는 가열처리과정과 튀김재료와의 상호반응에 의하여 지방산의 조성과 형태 및 순도가 크게 변화게 되며 에스테르화 조건도 다르게 된다. 본 발명은 식물유와 폐식용유를 이용하여 바이오디젤을 생산함에 있어서 에스테르화반응의 촉매와 식물유와 메탄올의 몰비등의 반응조건을 최적화한 에스테르화 반응기와 종류탑으로 결합한 반응장치로 구성되어 있어서 식물유의 조건에 따라 바이오디젤의 생산수율을 높일 수 있는 발명이다.

표 1. 연료별 이화학적 특성

특성	본발명품(A)	본발명품(B)	대조군
밀도 (Kg/m ³)	4.06	4.03	2.07
비중	0.887	0.878	0.838
Cetane Index	51.61	50.08	50.34
총 열량(kJ/Kg)	40,080	39,500	45,509
녹는점(℃)	-3	-2.9	<-10
수분함량(%)	<0.05	<0.05	<0.05
잔류탄소(%)	1.74	1.77	0.18
잔류회분(%)	<0.01	<0.01	<0.001
황(%)	0.02	0.03	0.24
산가 (mg KOH/g)	0.29	0.31	0.23

본 발명품(A):대두유, (B):폐식용유를 사용함.

발명의 구성 및 작용

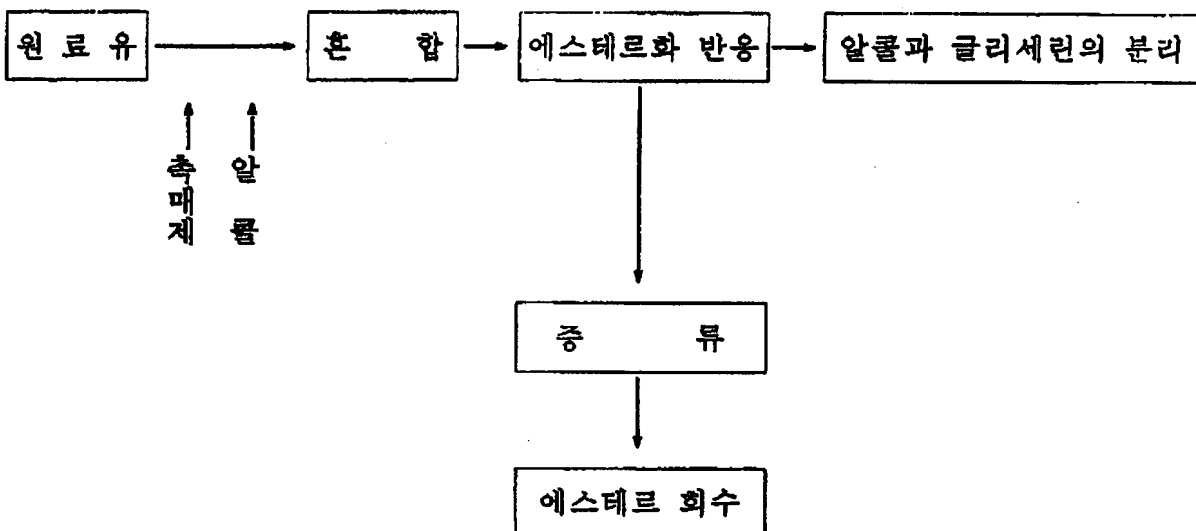
* 재료(대두유·폐식용유)

바이오디젤 생산을 위한 대두유는 시판 식용유(동방유량 제품)를 구입하여 사용하였으며, 폐식용유는 산가 0.5이상인 것을 사용하였다.

* 촉매제

에스테르화 반응을 위한 촉매제로 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 메톡시화나트륨을 사용하였다.

* 바이오디젤의 제조공정



* 바이오디젤의 제조장치

에스테르화 반응기의 외부에는 온도센서(1), 가열장치(3), 냉각기(5), 온도조절장치(4)가 구비되어 있고 반응기(10)의 내부에는 중앙상부의 모터(8)축에 교반기(2)가 수직방향으로 장착되어 있다. 반응물인 식용유, 메탄올, 촉매는 혼합장치(11)를 통해 반응기상부의 시료주입구(9)로 투입하고 가열교반하면서 에스테르화 반응을 시키며 반응기외벽에 설치된 냉각기(5)의 물주입구(6)와 출구(7)를 통해 냉각한다.

에스테르화반응이 종료되면 저장탱크(12)로 이송하여 증류탑(13)에서 메탄올을 증류시켜 콘덴서(14)에서 응축하여 저장조(15)로 이송한다. 증류탑하부로부터 글리세린과 메틸에스테르 회수하여 저장조(16)에서 글리세린을 분리하고 이송장치(17)와 저장조(18)를 거쳐 제2증류탑(19)에서 증류시켜 분리기(20)를 거쳐 메틸에스테르는 저장조(21)에 회수하고 개스는 배출기(22)를 통해 외부로 배출한다.

[실시에 1]

본 발명은 반응기에 대두유 860g(1몰)가 메틸알콜 125g(6몰)을 혼합한 시료 1085Kg에 수산화나트륨 5.4g을 첨가하여 60℃로 3시간 동안 반응시킨 후 제1증류탑에서 메탄올을 65℃로 증류시켜 회수하고 글리세린과 메틸에스테르를 분리하여 글리세린은 침전시키고 메틸에스테르는 제2증류탑에서 200℃로 증류하여 개스는 상부로 배출하고 대두유 총지방산 1몰로부터 0.97몰이 메틸에스테르로 전환되어 97%를 회수하였다.

[실시에 2]

실시에1과 같이하고 메톡시화나트륨 7.6g을 첨가하여 메틸에스테르 95.5%를 회수하였다.

[실시에 3]

실시에 1과 같이하여 폐식용유 860g(0.64몰)과 메탄올 467g(35몰)을 혼합한 시료 1.3Kg에 수산화나트륨 6.5g을 첨가하여 메틸에스테르 0.66몰인 94%를 회수하였다.

[실시에 4]

실시에 3과 같이하여 수산화칼륨 9.1g을 첨가하여 메틸에스테르 0.61몰인 95.3%를 회수하였다.

발명의 효과

대두유를 이용하여 내연기관용 식물성연료(바이오디젤)를 개발함으로써 유지자원의 용도를 다양화와 수입에 의존하는 석유연료를 대체할 수 있으며 또한 폐식용유를 이용하여 바이오디젤을 생산함으로써 폐자원의 효용을 높이고 환경오염방지에 기여할 수 있으므로 대체 에너지 생산기술로 그 역할을 기대할 수 있다. 본 발명에서 채택하고 있는 메탄올과 대두유의 몰농도 4 : 1 내지 6 : 1, 메탄올과 폐식용유의 몰농도 25 : 1 내지 45 : 1과 촉매제로 0.3-0.7% 수산화나트륨, 수산화칼륨, 메톡시화나트륨 그리고 반응온도 55-65℃에서 제조된 본 발명의 식물성연료와 석유연료의 이화학적특성을 비교하였던 바 세탄가, 열량, 융점, 점도 등에 있어서 큰 차이가 없는 우수한 품질의 바이오디젤인 식물성연료를 얻었다.

표 2. 대두유의 열처리에 따른 특성변화

가열처리시간(hr)	산가	요오드가	점도(mPa · s)
0	0.09	132	25.6
12	0.11	125	34.2
24	0.20	123	540.4
36	0.31	120	828.6
48	0.44	113	1488.8
60	0.58	110	2268.2
72	-	101	3742.2
84	-	90	5736.0

표 3. 대두유의 지방산 종류와 함량 변화

지방산의 종류	대두유(신품)		폐식용유	
	지방산함량(%)	에스테르(%)	지방산함량(%)	에스테르(%)
C _{8:0}	0.04	0.07	0.02	0.03
C _{12:0}	-	0.36	-	-
C _{14:0}	-	0.25	-	-
C _{16:0}	10.74	9.65	8.56	7.94
C _{18:0}	3.84	4.39	3.21	3.62
C _{18:1}	20.96	23.10	15.42	16.85
C _{18:2}	56.56	53.93	31.66	28.72
C _{18:3}	7.86	8.25	4.96	5.13
포화지방산	14.62	14.72	11.79	11.59
불포화지방산	85.28	85.28	52.04	50.70

(57)청구의 범위

청구항1

대두유를 이용한 내연기관용 식물성연료를 제조함에 있어서, 촉매로 0.3% 내지 0.7% 수산화나트륨, 수산화칼륨, 메톡시화나트륨중에서 선택된 1종을 사용하고, 메틸알콜과 대두유의 몰농도비가 4 : 1 내지 6 : 1이거나 메틸알콜과 폐식용유의 몰농도비가 25 : 1 내지 45 : 1이고, 온도 55℃ 내지 65℃로 에스테르화 반응시키는 것을 특징으로 하는 대두유 또는 폐식용유를 이용한 식물성연료의 제조방법.

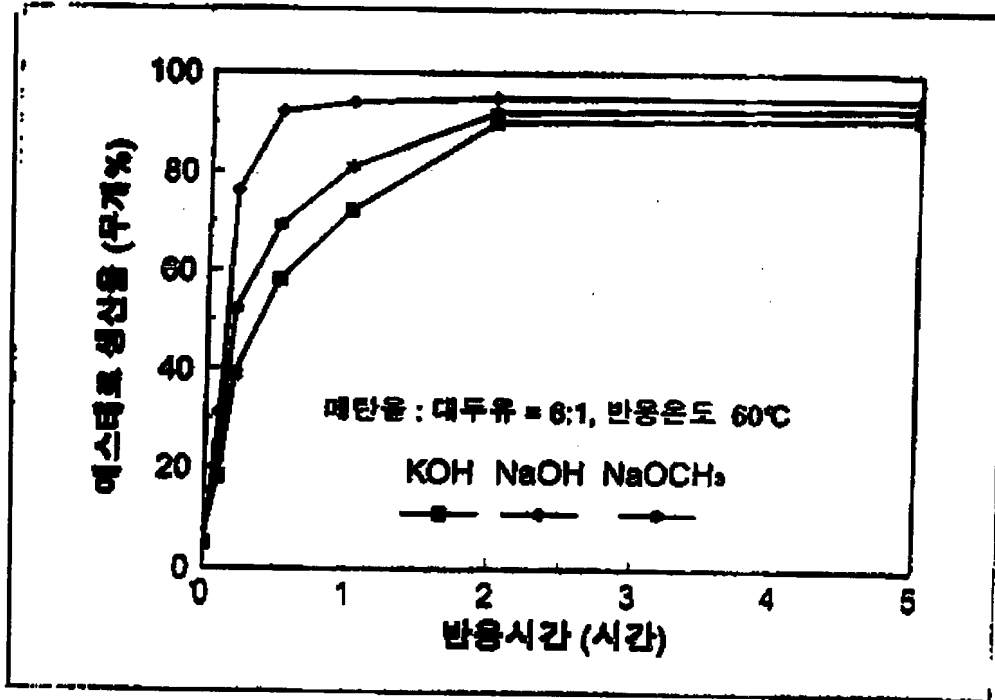
청구항2

대두유 또는 폐식용유를 에스테르화공정, 메탄올과 글리세린의 분리공정, 메틸에스테르증류공정을 거쳐 내연기관용 식물성연료를 제조함에 있어서, 에스테르화 반응기의 외부에는 온도센서(1), 가열장치(3), 냉각기(5), 온도조절

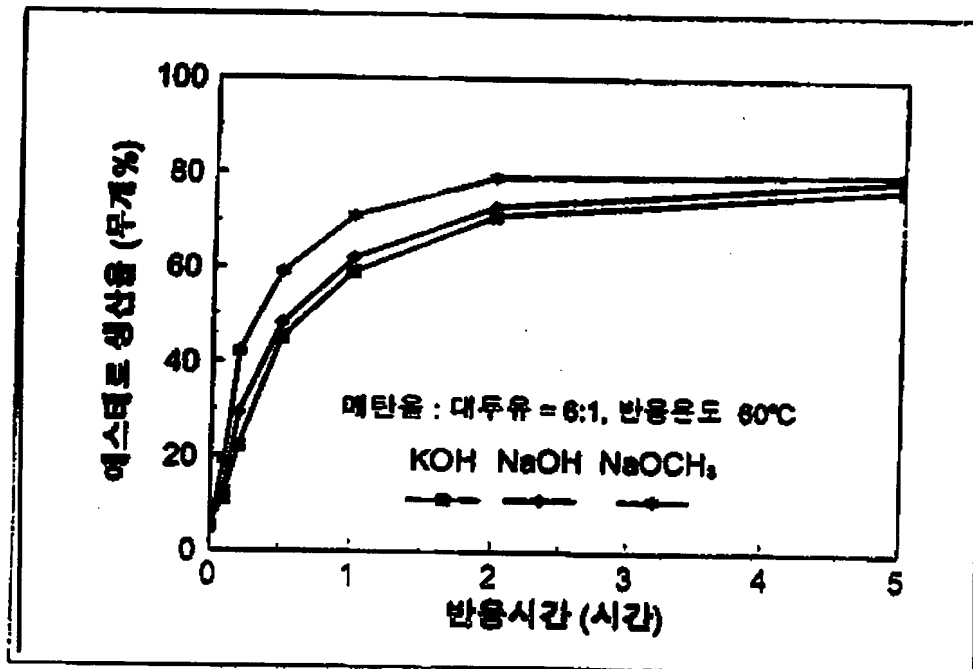
장치(4)가 구비되어 있고 반응기(10)의 내부에는 중앙상부의 모터(8)축에 수직방향으로 장착된 교반기(2)가 혼합 장치(11)를 통해 반응기상부의 시료주입구(9)로 투입된 대두유, 메탄올, 촉매를 가열 교반하면서 에스테르화 반응을 시키며 반응기외벽에 설치된 냉각기(5)의 물주입구(6)와 출구(7)를 통해 냉각하고, 에스테르화반응이 종료되면 저장탱크(12)로 이송하여 제1증류탑(13)에서 메탄올을 증류시켜 콘덴서(14)에서 응축하여 저장조(15)로 이송한 후, 증류탑 하부로부터 글리세린과 메틸에스테르 회수하여 저장조(16)에서 글리세린을 분리하고 메틸에스테르는 이송기(17)와 저장조(18)를 거쳐 제2증류탑(19)에서 증류된 메틸에스테르는 회수하고 개스는 배출기(22)를 통해 외부로 배출하도록 구성된 대두유 또는 폐식용유를 이용한 식물성연료의 제조장치.

도면

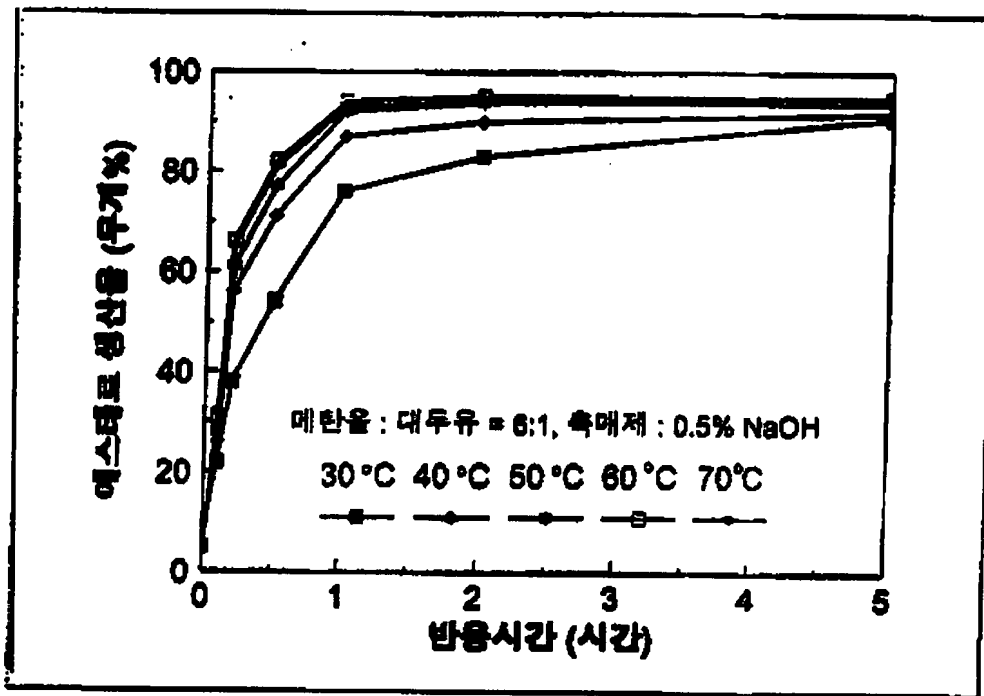
도면1



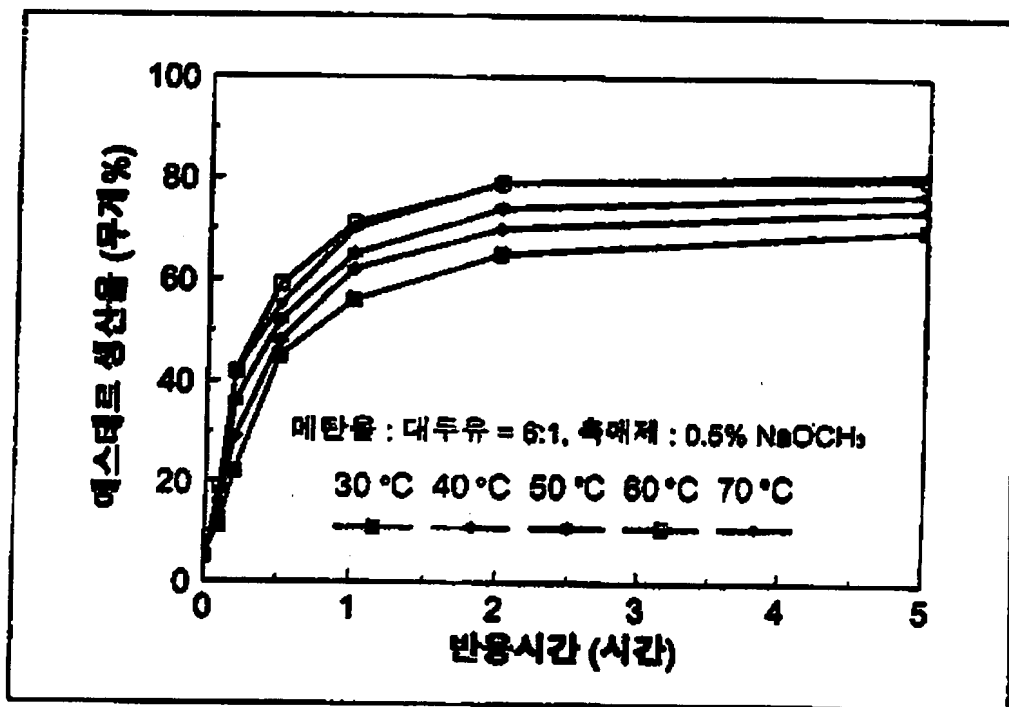
도면2



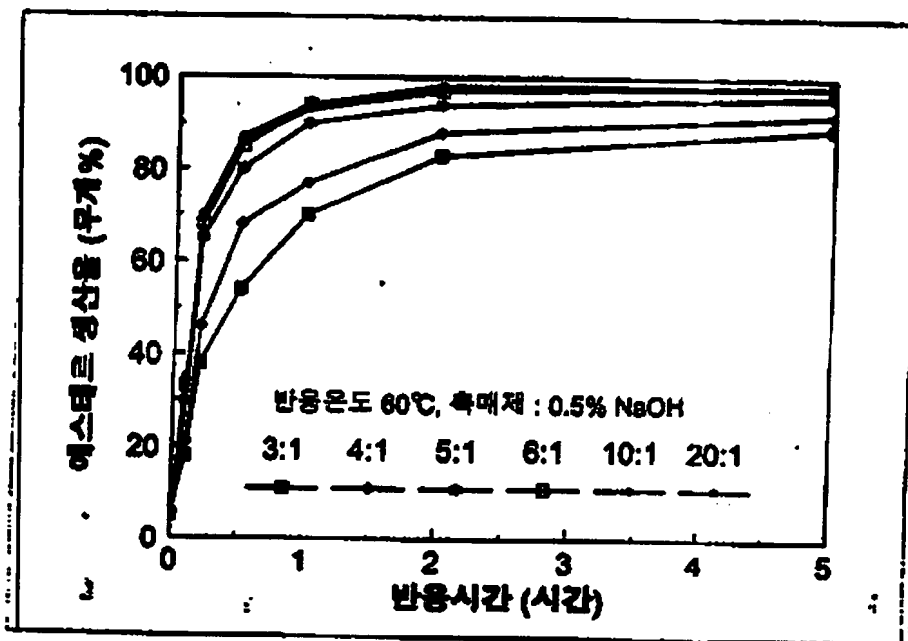
도면3



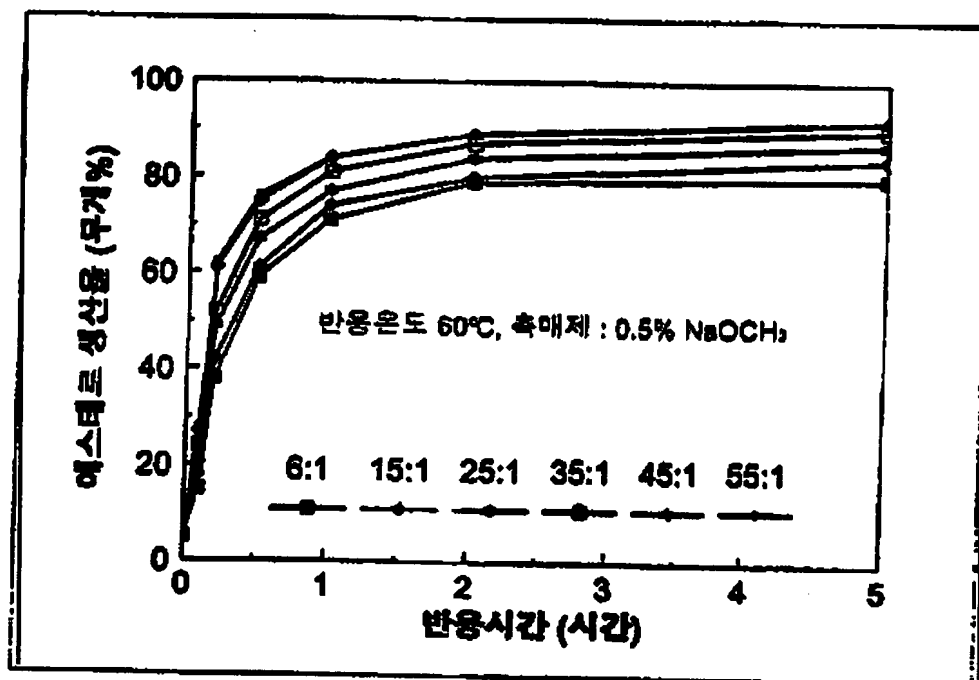
도면4



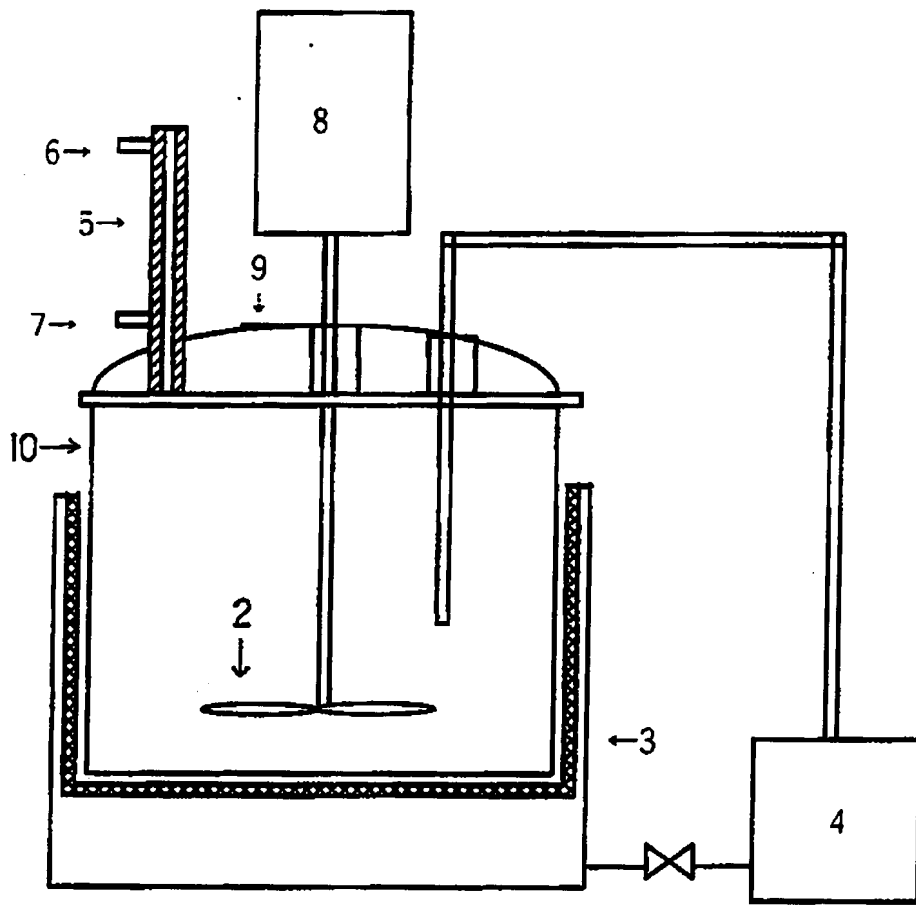
도면5



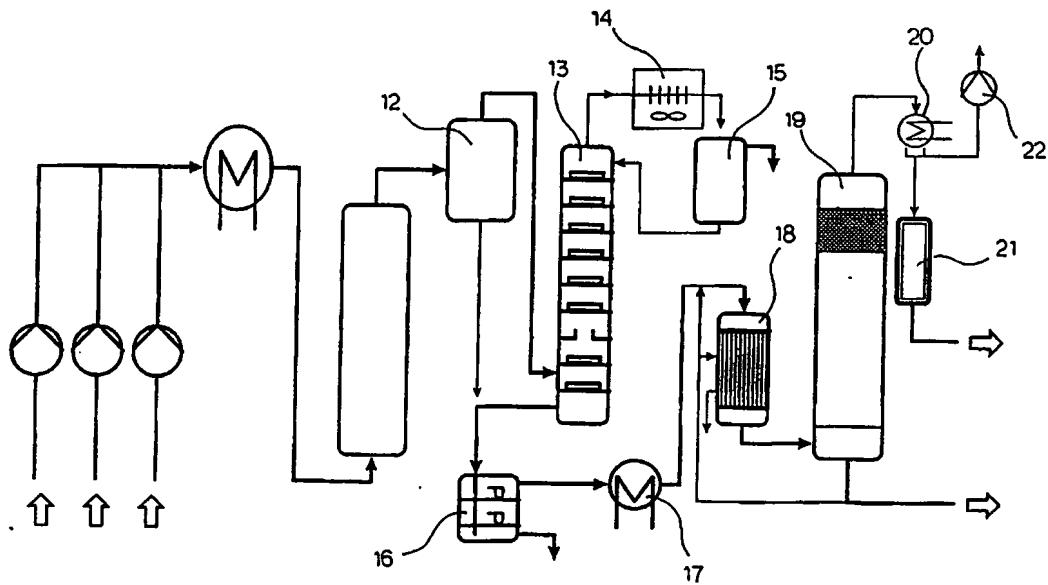
도면6



도면7



도면8



균질계 촉매를 이용한 식용유의 바이오디젤로의 에스테르화 반응

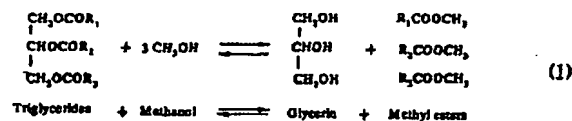
최학준, 김민주, 이진석*, 이관영
고려대학교 화공생명공학과, 한국에너지기술연구원 바이오메스연구팀*

Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Catalysts

Hak-Ju Kim, Min-Ju Kim, Jin-Suk Lee*, Kwan-Young Lee
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University
Biomass Research Team, Korea Institute of Energy Research*

1. 서론

화학 연료의 사용에 따른 이산화탄소 배출로 인한 지구 온난화와 환경오염의 문제로 청정 에너지로서 바이오 에너지의 활용에 대한 관심이 높아지고 있다. 식물성 또는 동물성 기름은 에스테르의 고분자로서 발열량이 디젤유의 90%에 달하나 실온에서 점성이 너무 높아 내연 기관용 연료로서 직접 사용이 곤란하다는 문제점이 있다. 이 등·식물성 기름을 촉매(산 또는 염기)하에서 알코올과 반응시키면 식(1)과 같이 경유와 비슷한 물성을 가진 에스테르화 기름이 얻어지며 이를 바이오 디젤유라 한다. 바이오 디젤유를 연료로 사용할 경우 환경오염 물질인 황산화물, 미세 분진 등의 배출이 경유에 비해 적으며 재생 특성을 갖는 바이오메스로부터 생산되므로 에너지 자원의 고갈 문제를 해결할 방법 중 하나로 주목받고 있다. 또한 독성이 적고 생분해도가 높다는 장점이 있어 일부 선진국에서는 그 사용을 법제화하는 경우도 있다.



현재까지 상용화된 바이오디젤유 생산 공정에는 균질계 촉매가 사용되어져 왔다. 특히, 수산화칼륨(KOH)이나 수산화나트륨(NaOH) 등의 염기 촉매가 산 촉매에 비해 에스테르화 반응 속도가 커 많이 사용되고 있다. 하지만 원료 물질 중에 폐식용유와 같이 유리 지방산의 함량이 높은 경우에는 염의 형성 문제가 없는 산 촉매가 염기 촉매 보다 효과적인 것으로 알려져 있다[1].

바이오디젤유의 생산 단가를 낮추기 위해서 대부분의 경우 식물성 폐식용유와 가장 값이싼 대란유를 원료로 사용하고 있으나 아직까지 생산 단가가 너무 높아 경유에 대한 가격 경쟁

정력이 떨어진다는 문제점이 있다.

본 연구에서는 기존의 균질계 촉매를 불균질계 촉매 반응 시스템으로 대체하여 촉매를 생성물로부터 분리, 회수 및 재사용을 가능케 함으로써 바이오디젤유의 생산 단가를 낮출 수 있는 방안을 모색하였다. 기존의 균질계 공정에서는 많은 양의 물을 사용하여 생성물을 세정하는 방법으로 생성물로부터 촉매를 분리하였다. 이런 방법은 다량의 폐수가 발생한다는 측면에서 환경친화적이지 못하며 촉매를 재사용할 수 없다는 경제적 단점이 있다. 따라서 기존의 균질계 촉매와 대동한 특성을 갖는 불균질계 촉매를 개발하게 된다면 기존의 균질계 촉매 공정이 가지고 있는 환경, 경제적 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

초강염기 촉매인 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 Hoelderich 등[2]에 의해 methyl benzoate와 dimethyl terephthalate의 transesterification에 촉매로 사용되어 높은 전환율을 보인바 있다. 따라서 이와 유사한 반응인 본 연구에 이를 적용해 보았으며, 촉매의 활성 비교를 위하여 상용화되어 있는 산화마그네슘(MgO) 촉매를 사용하였다.

2. 실험

2.1 촉매 제조

초강염기 촉매인 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 Fig. 1에 나타난 장치를 이용하여 Hoelderich 방법에 의해 N_2 분위기에서 제조하였다. 담체로 사용되는 $\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 550°C 에서 12시간 동안 교반하여 전처리하였다. $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매 제조의 경우 수산화나트륨의 녹는점(320°C)까지 온도를 낮추어 수산화나트륨을 첨가하여 (8~10 wt%) 2시간 교반한 후 그 온도에서 나트륨을 첨가하여 (4~10 wt%) 1시간 교반한 후 상온으로 냉각시켰다.

$\text{Cs}_2\text{O}/\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우도 위와 같은 방법으로 제조하였으며 제조 후 잔류물의 아세트이트를 제거하기 위해 750°C 진공상태에서 12시간 소성하였다. 제조 촉매의 물성은 Table 1에 나타내었다.

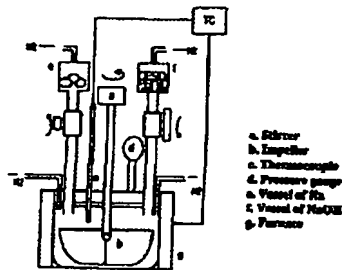


Fig. 1. Catalyst preparation apparatus.

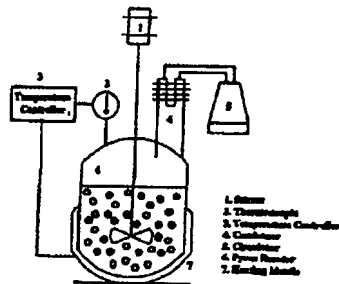


Fig. 2. Batch transesterification reactor.

Table 1. Physical properties of the prepared catalysts.

Catalysts	BET Surface Area [m ² /g]	Pore Volume [cm ³ /g]	Pore Diameter [Å]
γ -Al ₂ O ₃	194.7	0.249	41.4
Ca ₂ O/ γ -Al ₂ O ₃	90.2	0.193	62.1
Na/NaOH/ γ -Al ₂ O ₃	38.9	0.086	61.1

2.2 에스테르화 반응 및 분석 방법

메탄올 12.2ml(0.3mol), 대두유 54.4ml(0.058mol)를 Fig. 2와 같은 교반기와 메탄올의 휘발에 따른 용속을 위한 환류기가 장착된 4구 플라스크에서 12시간 동안 교반시켰다. 이 때 반응물들과 촉매의 혼합 및 침착을 증대시키기 위해 cosolvent로써 텍산을 10ml 첨가하였다. 반응 후 미반응한 메탄올과 cosolvent로 사용한 텍산을 증류 장치를 이용하여 제거한 후 생성된 바이오디젤 0.5ml를 텍산 10ml에 용해시켜 구성 성분과 농도를 FID 검출기가 장착된 GC(99도남 인스트루먼트 6200)를 이용하여 분석하였다. 분석물의 분리를 위하여 HP INNOWax 캐필러리 칼럼(30m×0.53mm×1μm)을 사용하였다.

반응 생성물은 식물성 기름의 주요 성분인 트리글리세라이드 한 분자로부터 생성된 세 개의 fatty acid methyl ester로써 전환율은 다음과 같은 방법으로 계산하였다.

$$\text{Conversion(\%)} = \frac{\text{moles of biodiesel}}{\text{moles of oil} \times 3} \times 100$$

2.3 결과 및 고찰

불균질계 촉매를 사용하는 경우 에스테르화 반응의 가장 커다란 문제점은 반응물과 촉매의 침착이 제한된다는 것이다. 에스테르화 반응은 기름과 메탄올의 계면에서 이루어지기 때문에 침착이 잘 이루어지지 않으면 매우 낮은 전환율을 보이게 된다. 균질계 촉매의 경우는 촉매가 대두유와 메탄올을 하나의 상으로 혼합시켜 주는 역할을 하여, 반응물과 촉매의 침착을 원활하게 하는 작용을 하나, 불균질계 촉매는 고체상으로써 이 같은 역할을 해 줄 수 없다. 따라서 불균질계 촉매 반응 시스템의 경우, 반응물과 촉매의 침착을 증대시키기 위하여 cosolvent의 사용이 필수적이라 하겠다. Cosolvent를 사용하지 않았을 경우 전환율은 1%내이었으나 cosolvent를 사용한 경우 전환율이 10~70%까지 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 3에 반응 온도에 따른 여러 가지 불균질계 촉매의 활성을 나타내었다. MgO, Ca₂O/ γ -Al₂O₃의 경우는 온도가 증가함에 따라 전환율이 증가하였다. 반면에 Na/NaOH/ γ -Al₂O₃은 비교적 낮은 온도에서 최고 활성을 보이다 오히려 고온에서는 활성이 떨어지는 경향을 나타내었다. Na/NaOH/ γ -Al₂O₃가 60°C라는 낮은 온도에서 높은 활성을 보임으로써, 균질계 촉매

를 대체할 수 있는 촉매로서의 가능성이 높음을 확인할 수 있었다. 더 나아가서 촉매 제조법, 반응 최적화 등을 통해 균질계 촉매를 대체할 시스템 구축이 가능할 것으로 기대된다.

Fig. 4에는 온도 변화에 따른 반응 생성물의 선택성을 나타내었다. 실험 결과에서 보이는 바와 같이, 촉매에 관계없이 주요 생성물의 선택도는 비슷한 경향을 나타내었다. 이는 반응물이 갖는 트리글리세라이드의 구성 성분이 에스테르화 반응에 의해 각각의 fatty acid methyl ester로 전환되어져 다른 부반응이 거의 진행되지 않았음을 보여주는 것이었다. 대두유의 경우에는 linoleic acid 성분이 가장 많이 함유되어 있다고 알려져 있으며[3-5], 본 실험 결과도 이와 일치하는 경향성을 나타내었다.

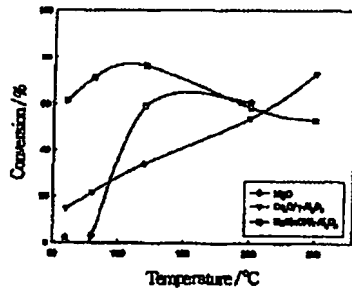


Fig. 3. Conversion with respect to reaction temperature.

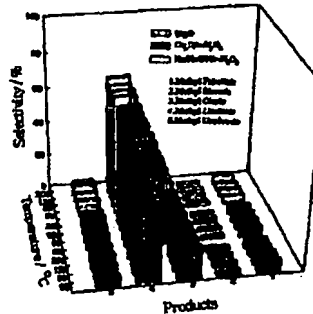


Fig. 4. Products selectivities with respect to reaction temperature.

참고문헌

1. Freedman, B., Pryde, E.H. and Mounts, T.L.: *JAACS*, 61, 1638 (1984).
2. Gorzawski, H. and Hoelderich W.F.: *Applied Catalysis A : General*, 179, 131 (1999).
3. Gustone, F.D.: "Fatty Acid and Lipid Chemistry" Chapman & Hall, UK, (1996).
4. Alcantara, R., Amores, J., Cancoira, L., Pedalgo, E., Franco, M.J. and Navarro, A.: *Biomass and Bioenergy*, 18, 515 (2000).
5. Gryglewicz, S.: *Bioresource Technology*, 70, 249 (1999).

감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 연구개발사업(과제번호 A-B-2)의 일환으로 수행되었으며 산업 재기를 재발용 기술개발 사업단의 연구비 지원에 감사드립니다.